云 南 植 物 研 究 6（1）：99—102，1984
Acta Botanica Yunnanica

伞形科中药的研究

Ⅶ．白亮独活根的化学成分（1）

孙汉董　林中文　钮芳娣

（中国科学院昆明植物研究所）

白亮独活（*Heracleum candicans* Wall.）广泛分布于川西、滇西北和西藏等地。根供药用，具搜风祛湿、通经活络等功效[1]。为探讨其药效成分，我们对四川小金两河产白亮独活根的乙醚提取物进行了研究。

提取分离方法如下：根粉用乙醚浸泡，得深棕红色总抽出物约6.84%。取65克抽出物经中性氧化铝（层析用，上海市五四农场化学试剂厂出品）柱层析，依次用石油醚，石油醚-乙醚（9.5：0.5，8.5：1.5，7：3，5：5，3：7），乙醚洗脱；以及硅胶制备薄层层析分离，现已分得6种香豆素类化合物。经鉴定其中5种为线型呋喃香豆素，即：佛手柑内酯（bergapten）（1），白芷属素（heraclenin）（2），白芷属脑（heraclenol）（3），异虎耳草素（isopimpinellin）（4）和花椒毒素（xanthotoxin）（5）；另一种为简单类型香豆素枸木栓素（suberosin）（6）

（6）

（1）　$R_1=OCH_3$，$R_2=H$

（2）　$R_1=H$，　$R_2=-O-CH_2-CH-C(CH_3)_2$（2″,3″-环氧）

（3）　$R_1=H$，　$R_2=-O-CH_2-CH(OH)-C(OH)(CH_3)_2$

（4）　$R_1=R_2=-OCH_3$

（5）　$R_1=H$，　$R_2=-OCH_3$

佛手柑内酯（1） 从石油醚-乙醚（8.5：1.5）洗脱部分分得一具黄绿色荧光的结晶，石油醚-丙酮重结晶得无色针状结晶，mp 190—191°C，得量1.6克，收率约为

本文于1983年2月9日收到。

0.17%（以生药计，下同）。$C_{12}H_8O_4$(M^+216)，元素分析：计算值（%），C 66.67, H 3.73；分析值（%），C 67.10, H 3.52。IR ν_{max}(KBr) cm^{-1}: 1715, 1620, 1605, 1580, 1213, 1160, 1123, 1097, 1078, 980, 895, 819, 718。^{1}H NMR($CDCl_3$) δppm: 8.15 (1H, dd, J=10, 0.7Hz, 4—H), 7.59(1H, d, J=2.5Hz, 2′—H), 7.12(1H, dd, J=1, 0.7Hz, 8—H), 7.02(1H, dd, J=2.5, 1Hz, 3′—H), 6.26(1H, d, J=10Hz, 3—H), 4.27 (3H, s, 5—OCH_3)。MS(EI) m/z: 216 (M^+), 201, 188, 173, 145, 131, 117, 98, 89, 74, 63, 51, 41, 29。以上光谱数据与标准品佛手柑内酯[2]一致，混合熔点亦不显示下降。

白芷属素(2) 石油醚-乙醚（5：5）洗脱部分得无色针晶4.1克（石油醚-丙酮重结晶），得率约0.43%。mp 106—108°C, $[\alpha]_D^{17}\pm 0°$, $C_{16}H_{14}O_5$(M^+286)，元素分析：计算值（%），C 67.12, H 4.93；分析值(%)，C 66.65, H 5.03。IR$\nu_{max}^{KBr}cm^{-1}$: 1713, 1628, 1588, 1213, 1150, 1123, 1095, 1083, 1027, 988, 875, 790, 770, 750。MS(EI)m/z: 286 (M^+), 202, 173, 145, 129, 89, 59, 41, 27。^{1}H NMR ($CDCl_3$) δppm; 7.78 (1H, d, J=9.5Hz, 4—H), 7.70(1H, d, J=2.2Hz, 2′—H), 7.40 (1H, s, 5—H), 6.83 (1H, d, J=2.2Hz, 3′—H), 6.37(1H, d, J=9.5Hz, 3—H), 4.59 (2H, d, J=5.4Hz, 1″—H_2), 3.30(1H, t, J=5.4Hz, 2″—H) 1.35, 1.28（各3H, s, 4″和5″—CH_3）。以上与文献[3]所载heraclenin的^{1}H NMR数据完全一致。^{13}C NMR的测定（见表1）进步一肯定了（2）的结构。

表1 化合物（2），（5），（6）的^{13}C化学位移值[a]

碳的编号	(2)	(5)	(6)
C—2	160.2(s)	160.4(s)	161.3(s)
C—3	114.7(d)	114.6(d)	112.6(d)
C—4	144.3(d)	144.3(d)	143.5(d)
C—5	113.9(d)	112.9(d)	127.3(d)
C—6	125.9(s)	126.1(s)	127.3(s)
C—7	148.2(s)	147.6(s)	160.5(s)
C—8	131.2(s)	132.8(s)	98.3(d)
C—9	143.5(s)	142.9(s)	154.3(s)
C—10	116.4(s)	116.4(s)	111.8(s)
C—1′			27.7(d)
C—2′	146.7(d)	146.6(d)	121.2(d)
C—3′	106.8(d)	106.7(d)	133.4(s)
C—4′			25.7(q)
C—5′			17.6(q)
C—1″	72.4(t)		
C—2″	61.3(d)		
C—3″	58.1(s)		
C—4″	18.8(q)		
C—5″	24.5(q)		
—OCH_3		61.3(q)	55.7(q)

a) 化合物（2），（5），（6）均以$CDCl_3$作溶剂，TMS为内标下测定，各信号的排布是基于质子噪声去偶 (PND)，偏共振去偶和有关类似化合物[5]的比较而加以确定。

白芷属脑（3） 石油醚-乙醚（3：7）洗脱部分主含显淡黄色荧光点化合物，乙酸乙酯结晶得mp 116—118°C的微黄色棱柱状结晶0.7克，收率0.07%，$C_{16}H_{16}O_6$ (M^+304)。IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3420，1705，1620，1582。^1H NMR($CDCl_3$) δppm：7.76(1H, d, J=9.5Hz, 4—H)，7.70 (1H, d, J=2.2Hz, 2′—H)，7.38(1H, s, 5—H)，6.82 (1H, d, J=2.2Hz, 3′—H)，6.35(1H, d, J=9.5Hz, 3—H)，4.78(1H, dd, J=2.9, 10Hz, 1″—Ha)，4.45 (1H, dd, J=7.6, 10Hz, 1″—Hb)，3.90 (1H, dd, J=2.9, 7.6Hz, 2″—H)，1.34，1.30(各3H, s, 4″和5″—CH_3)，以上光谱数据与标准品heraclenol[4]完全一致，二者测混合熔点亦不显示下降。

异虎耳草素（4） 石油醚-乙醚（7：3）洗脱部分，经氧化铝柱再次层析，得一在紫外光下呈暗棕色荧光化合物，乙酸乙酯-石油醚结晶得0.9克微黄色针晶，得率0.10%。mp 149—151°C。$C_{13}H_{10}O_5$(M^+246)，元素分析：计算值（%），C 63.41, H 4.09；分析值（%），C 63.37，H 4.12。IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}：1755，1720，1615，1597，1220，1172，1140，1094，1070，890，868。^1H NMR($CDCl_3$)δppm：8.12 (1H, d, J=10Hz, 4—H)，7.63(1H, d, J=2.5Hz, 2′—H)，7.00(1H, d, J=2.5Hz, 3′—H)，6.28(1H, d, J=10Hz, 3—H)，4.17，4.16(各3H, s, 5—和8—OCH_3)。MS(EI) m/z：246(M^+)，231，216，203，188，175 160，147，132，119，104，89，76，66，50，38，29。以上与标准品isopimpinellin[2]数据一致，二者测混合熔点亦不显示下降。

花椒毒素（5） 从8.5：1.5的石油醚-乙醚洗脱部份得具橙黄色荧光化合物，乙酸乙酯-石油醚结晶得mp 148—150°C的无色针晶1.1克，收率0.12%。$C_{12}H_8O_4$ (M^+216)，元素分析：计算值(%)，C 66.67，H 3.73；分析值(%)，C 66.30，H 3.86。IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}：1705，1615，1585，1545，1180 1150，1095，1020，995，870，820，758。^1H NMR($CDCl_3$) δppm：7.77(1H, d, J=9.5Hz, 4—H)，7.69 (1H, d, J=2.5Hz, 2′—H)，7.37(1H, s, 5—H)，6.82(1H, d, J=2.5Hz, 3′—H)，6.37 (1H, d, J=9.5Hz, 3—H)，4.30(3H, s, 8—OCH_3)。MS(EI)m/z：216(M^+)，201，188，173，158，145，131，117，98，89，74，63，50，38，29。以上与文献[3]所载xanthotoxin数据完全一致。^{13}C NMR的测定结果见表1。

椒木栓素(6) 石油醚-乙醚（7：3）洗脱部分再经中性氧化铝柱层析，(8：2)石油醚-乙醚洗脱馏段中含有具紫色荧光化合物，甲醇重结晶得mp 85—86°C的无色棱柱结晶1.5克，收率0.16%。$C_{15}H_{16}O_3$ (M^+244)，元素分析：计算值（%），C 73.75, H 6.60；分析值（%），C 73.87，H 6.64。IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}：1720，1610，1550，1270，1200，1142，1118，1010，915，885，828。^1H NMR ($CDCl_3$)δppm：7.62 (1H, d, J=9.5Hz, 4—H)，7.18 (1H, s, 5—H)，6.77 (1H, s, 8—H)，6.23 (1H, d, J=9.5Hz, 3—H)，5.28 (1H, s, tq, J=7.3, 1Hz, 2″—H)，3.89(3H, s, 7—OCH_3)，3.30(2H, d, J=7.3Hz, 1″—Hz)，1.77(3H, d, J=1Hz, 4″—CH_3)，1.70 (3H, s, 5″—CH_3)。MS (EI) m/z：244 (M^+)，229，201，189，173，159，141，131，115，103，89，77，67，51，39，27。以上与文献[3]所载Subcrosin数据完全一致。^{13}C NMR的测定（见表1）进一步支持了（6）的结构。

本研究采用IR-450型分光光度计测定红外光谱；^1H和^{13}C NMR波谱，除化合物（3）用Brucker WH-90型测定外，其余均用JNM-FX-100型波谱仪测定，TMS内标；

MS用日本电子JMS-D-300型质谱仪测定；荧光是在254nm紫外分析仪下观测。

致谢：研究样品系成都中药材采购供应站代购。本研究各化合物光谱主要由日本大鹏药品工业（株）研究部南庆典，丸中照义，梅野等先生协助测定；元素分析由本所秦润保同志所做，红外光谱由杨淑兰同志测定，谨此统表谢意。

参 考 文 献

〔1〕 云南省植物研究所，1972：云南经济植物，476页。

〔2〕 孙汉董等，1980：云南植物研究，2（2）：224—227。

〔3〕 Steck, W. and M.Mazurex, 1972: Identification of natural coumarins by NMR spectroscopy, *Lloydia*, 35（4）: 418—430.

〔4〕 孙汉董等，1978：植物学报，20（3），244—257。

〔5〕 孙汉董等，1982：药学学报，17（11），835—840。

A STUDY OF CHINESE DRUGS OF UMBELLIFERAE VII. CHEMICAL CONSTITUENTS OF THE ROOTS OF HERACLEUM CANDICANS WALL（1）

Sun Handong, Lin Zhongwen and Niu Fangdi

(Kunming Institute of Botany, Academia Sinica)

Abstract

The dried roots of *Heracleum candicans* Wall. were extracted with ether, and the extract chromatographed over alumina. It afforded five known furanocoumarins and one known simple coumarin which were identified as bergapten, heraclenin, heraclenol, isopimpinellin, xanthotoxin and suberosin.

In addition, the ^{13}C NMR spectral data of heraclenin, xanthotoxin and suberosin are presented.